

PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No. 2002-526354  
Date of National Publication: August 20, 2002  
International Classes:  
C01B 31/02  
B81C 5/00  
C23C 14/06  
16/26  
G01N 13/16

(39 pages in all)

---

Title of the Invention: METHOD FOR MANUFACTURING  
CARBON NANOTUBES AS  
FUNCTIONAL ELEMENTS OF  
MEMS DEVICES

Patent Appln. No. 2000-572903  
Filing Date: September 28, 1999  
Date of Filing Translation: March 27, 2001  
International Filing No. PCT/US99/22334  
International Publication No. WO00/19494  
International Publication Date: April 6, 2000  
Priority Claimed: Country: U.S.A.  
Filing Date: September 28, 1998  
Serial No. 60/102,159  
Inventor: MANCEVSKI, Vladimir  
Applicant: XIDEX CORPORATION

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2002-526354  
(P2002-526354A)

(43)公表日 平成14年8月20日(2002.8.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 1 C 5/00		B 8 1 C 5/00	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	F 4 K 0 3 0
16/26		16/26	
G 0 1 N 13/16		G 0 1 N 13/16	C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-572903(P2000-572903)
(86) (22)出願日	平成11年9月28日(1999.9.28)
(85)翻訳文提出日	平成13年3月27日(2001.3.27)
(86)国際出願番号	PCT/US99/22334
(87)国際公開番号	WO00/19494
(87)国際公開日	平成12年4月6日(2000.4.6)
(31)優先権主張番号	60/102,159
(32)優先日	平成10年9月28日(1998.9.28)
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CN, JP, KR

(71)出願人	ザイデックス コーポレイション アメリカ合衆国 テキサス 78754, オースチン, ウォールストリート 8906, スイート 105
(72)発明者	マンチェブスキ, ブラディミール アメリカ合衆国 テキサス 78749, オースチン, アルタロマドライブ 4806
(74)代理人	弁理士 山本秀策 Fターム(参考) 4G046 CA02 CC02 CC06 CC08 4K029 AA24 BA34 BD00 CA05 4K030 BA27 CA12 LA11

(54)【発明の名称】 MEMSデバイスの機能的要素としてのカーボンナノチューブを製造するための方法

(57)【要約】

MEMSデバイスの機能的要素としてのカーボンナノチューブを製造するためのシステムおよび方法。本発明の方法は、カーボンナノチューブの合成のためにMEMS基板を調製する工程を包括する。ナノサイズ穴または触媒保持構造が、ナノチューブ触媒が析出されるMEMS基板上に作製される。ナノチューブは次いで、ナノサイズ穴内にて合成される。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 MEMSデバイスの機能的要素として、少なくとも1つのカーボンナノチューブを製造するための方法であって、該方法は以下の工程：

少なくとも1つのカーボンナノチューブの成長のためにMEMS基板を調製する工程；

ナノサイズの触媒保持構造を該MEMS基板上の所定の配置において第一層内で作製する工程であって、ここで該配置が、該MEMS基板上での該少なくとも1つのカーボンナノチューブの位置を決定する、工程；

ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程；および

該少なくとも1つのカーボンナノチューブを該触媒保持構造内に合成する工程

を包含する方法。

**【請求項2】 以下の工程：**

前記第一層を前記MEMS基板から除去して該ナノチューブを露出する工程であって、ここで該第一層が犠牲層である、工程  
をさらに包含する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、制御された配置、方向、形状、直径および深さを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの配置、方向、形状、直径および長さを制御するためのテンプレートとして作用する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの直径を制御する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの長さを制御する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの前記MEMS基板に対する方向を制御する、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの前記MEMS

基板に対する方向が、該MEMS基板に対する角度である、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの前記MEMS基板に対する方向が、該MEMS基板に直交する、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上の所定の配置において作製する工程が、電子化学的工程である、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上の所定の配置において作製する工程が、光電子化学的エッチング工程である、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上で所定の配置において作製する工程が、電子化学的エッチング工程である、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上で所定の配置において作製する工程が、機械的工程である、請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上の所定の配置において作製する工程が、電子線を用いて達成される、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上で所定の配置において作製する工程が、イオンビームを用いて達成される、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上の所定の配置において作製する工程が、リソグラフィー工程であり、ここで該リソグラフィー工程が、x線リソグラフィー、深UVリソグラフィー、走査プローブリソグラフィー、電子線リソグラフィー、イオンビームリソグラフィー、および光リソグラフィー、からなる群から選択された工程である、請求項1に記載の方法。

【請求項17】 前記ナノチューブ触媒を前記ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スパッタリ

ング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群から選択された工程を使用して、該ナノチューブ触媒を析出する、請求項1に記載の方法。

**【請求項18】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、ハイドロカーバイドの熱拡散を析出を包含する、請求項1に記載の方法。

**【請求項19】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程の反応時間が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの長さを制御するように操作される、請求項1に記載の方法。

**【請求項20】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程のプロセスパラメータが、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの壁厚を制御するように操作される、請求項1に記載の方法。

**【請求項21】** 前記ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程をさらに包含する、請求項1に記載の方法。

**【請求項22】** 前記ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程および前記配置する工程が、該ナノサイズ触媒保持構造を、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スペッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群から選択された工程で充填する工程を包含する、請求項21に記載の方法。

**【請求項23】** 前記ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程、および該ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、同時に実行されて、ここで該ナノサイズ触媒保持構造の直径を該減少する工程が、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スペッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群から選択された工程を使用し、ここで該ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スペッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群か

ら選択された工程を使用する、請求項21に記載の方法。

【請求項24】 前記ナノチューブを精製する工程をさらに包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項25】 前記MEMS基板が、AFMカンチレバーである、請求項1に記載の方法。

【請求項26】 前記カーボンナノチューブが、100nm未満の直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項27】 前記カーボンナノチューブが、10:1のアスペクト比の100nm未満の直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項28】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、変化する直径を有した前記ナノチューブを作製する変化する直径を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項29】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、変化する垂直プロファイルを有した前記ナノチューブを作製する変化する垂直プロファイルを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項30】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、テーパー状垂直プロファイルを有した前記ナノチューブを作製するテーパー状垂直プロファイルを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項31】 以下の工程：

少なくとも1つの第二の層を前記MEMS基板上の所定の配置において析出する工程；

第二のナノサイズ触媒保持構造を該MEMS基板上の所定の配置において前記少なくとも1つの第二犠牲層において作製する工程；

前記ナノチューブ触媒を該第二のナノサイズ触媒保持構造内で析出する工程；および、

第二のナノチューブを該第二のナノサイズ触媒保持構造内で成長させる工程、をさらに包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項32】 以下の工程：

前記少なくとも1つの第二の層を前記MEMS基板から除去して前記ナノチューブを露出し、ここで該第二の層が犠牲層である、工程；

をさらに包含する、請求項1に記載の方法。

**【請求項33】** 前記ナノサイズ触媒構造が、円柱状、球状、円環曲面状（*f o r o i d - l i k e*）、螺旋、からなる群から選択された少なくとも1つの形状から選択された形状を有する、請求項1に記載の方法。

**【請求項34】** 少なくとも1つのカーボンナノチューブをMEMSデバイスの機能的要素として製造するための方法であって、以下：

該少なくとも1つのカーボンナノチューブの成長のためにMEMS基板を調製する工程；

ナノサイズ触媒保持構造を該MEMS基板上の所定の配置において第一の層内で作製する工程であって、ここで該配置が該MEMS基板上での該少なくとも1つのカーボンナノチューブの位置を決定する、工程；

ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内で低部表面上に配置する工程；および

該少なくとも1つのカーボンナノチューブを該触媒保持構造内で合成する工程、  
、  
を包含する方法。

**【請求項35】** 以下の工程：

前記第一の層を前記MEMS基板から除去して前記ナノチューブを露出する工程であって、ここで該第一の層が犠牲層である、工程、  
をさらに包含する、請求項34に記載の方法。

**【請求項36】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、制御された配置、方向、形状、直径および深さを有する、請求項34に記載の方法。

**【請求項37】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの配置、方向、および直径を制御するための細孔として作用する、請求項34に記載の方法。

**【請求項38】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの直径を制御する、請求項34に記載の方法。

**【請求項39】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの前記MEMS基板に対する配向を制御する、請求項34に

記載の方法。

**【請求項40】** 前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの前記MEMS基板に対する配向が、該MEMS基板に対する所定の角度である、請求項34に記載の方法。

**【請求項41】** 前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの前記MEMS基板に対する配向が、該MEMS基板に対して直交する、請求項34に記載の方法。

**【請求項42】** ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上で所定の配置において作製する前記工程が、電気化学的工程、光電気化学エッチング工程、電気化学エッチング工程、機械的工程、電子線工程、イオンビーム工程、およびリソグラフィー工程、からなる群から選択された工程であり、ここで該リソグラフィー工程が、 $x$ 線リソグラフィー、深UVリソグラフィー、走査プローブリソグラフィー、電子線リソグラフィー、イオンビームリソグラフィー、および光リソグラフィー、からなる群から選択された工程である、請求項34に記載の方法。

**【請求項43】** 前記ナノチューブ触媒を前記ナノサイズ触媒保持構造内に配置する前記工程が、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スペッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群から選択された工程を使用する、請求項34に記載の方法。

**【請求項44】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する前記工程が、ハイドロカーバイドの熱析出を包含する、請求項34に記載の方法。

**【請求項45】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程の反応時間が、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの長さを制御するように操作される、請求項34に記載の方法。

**【請求項46】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程のプロセスパラメータが前記少なくとも1つのカーボンナノチューブの壁厚を制御するよう操作され

る、請求項34に記載の方法。

**【請求項47】** 前記ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程をさらに包含する、請求項34に記載の方法。

**【請求項48】** 前記ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程および前記配置する工程が、該ナノサイズ触媒保持構造を、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めっき、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群から選択された工程で充填する工程を包含する、請求項47に記載の方法。

**【請求項49】** 前記ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程、および前記ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、同時に実行されて、該ナノサイズ触媒保持構造の直径を減少する工程が、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めっき、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着、からなる群から選択された工程を使用し、該ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めっき、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、ならびに化学蒸着からなる群から選択された工程を使用して、該ナノチューブ触媒を析出する、該請求項47に記載の方法。

**【請求項50】** 前記ナノチューブを精製する工程をさらに包含する、請求項34に記載の方法。

**【請求項51】** 前記MEMS基板が、AFMカンチレバーである、請求項34に記載の方法。

**【請求項52】** 前記カーボンナノチューブが、100nm未満の直径を有する、請求項34に記載の方法。

**【請求項53】** 前記カーボンナノチューブが、10:1のアスペクト比の100nm未満の直径を有する、請求項34に記載の方法。

**【請求項54】** 以下の工程：

少なくとも1つの第二の層を前記MEMS基板上の所定の配置に析出する工程；

第二のナノサイズ触媒保持構造を該MEMS基板上の所定の配置に前記少なく

とも1つの第二犠牲層において作製する工程；

前記ナノチューブ触媒を該第二ナノサイズ触媒保持構造内に析出する工程；および、

第二ナノチューブを該第二ナノサイズ触媒保持構造内で成長させる工程、をさらに包含する、請求項34に記載の方法。

**【請求項55】** 以下の工程：

前記少なくとも1つの第二の層を前記MEMS基板から除去して、前記ナノチューブを露出する工程であって、ここで該第二の層が犠牲層である工程、をさらに包含する、請求項34に記載の方法。

**【請求項56】** MEMSデバイスの機能的要素としてカーボンナノチューブのパターンを製造するための方法であって、以下の工程：

カーボンナノチューブのパターンの成長のためにMEMS基板を調製する工程；

該MEMS基板上における所定の配置において、第一の層においてナノサイズ触媒保持構造を作製する工程であって、ここで該配置が、該MEMS基板上のカーボンナノチューブのパターンの位置を決定する、工程；

ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程；および  
カーボンナノチューブのパターンを該触媒保持構造内で合成する工程；  
を包含する方法。

**【請求項57】** 以下の工程：

前記第一の層を前記MEMS基板から除去して、前記ナノチューブを露出する工程であって、ここで該第一の層が犠牲層である、工程；  
をさらに包含する、請求項56に記載の方法。

**【請求項58】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、制御された配置、方向、形状、直径、および深さ、を有する、請求項56に記載の方法。

**【請求項59】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、カーボンナノチューブのパターンの配置、方向、形状、直径および長さ、を制御するためのテンプレートとして作用する、請求項56に記載の方法。

**【請求項60】** 前記ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上の所定

の配置において作製する工程が、電気化学的工程、光電気化学的エッチング工程、電気化学的エッチング工程、機械的工程、電子線工程、イオンビーム工程、およびリソグラフィー工程からなる群から選択された工程であり、ここで該リソグラフィー工程がX線リソグラフィー、深UVリソグラフィー、走査プローブリソグラフィー、電子線リソグラフィー、イオンビームリソグラフィー、および光リソグラフィー、からなる群から選択された工程である、請求項56に記載の方法。

**【請求項61】** 前記ナノチューブ触媒を前記ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、化学析出、電気酸化、電気めつき、スパッタリング、物理蒸着、および化学蒸着、からなる群から選択された工程を使用して、該ナノチューブ触媒を析出する、請求項56に記載の方法。

**【請求項62】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、ハイドロカーバイドの熱析出を包含する、請求項56に記載の方法。

**【請求項63】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程の反応時間が操作されて、カーボンナノチューブのパターンの長さを制御する、請求項56に記載の方法。

**【請求項64】** 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程のプロセスパラメータが、操作されてカーボンナノチューブのパターンの壁厚を制御する、請求項56に記載の方法。

**【請求項65】** 前記カーボンナノチューブのパターンを精製する工程をさらに包含する、請求項56に記載の方法。

**【請求項66】** 以下の工程：

少なくとも1つの第二の層を前記MEMS基板上の所定の配置において析出する工程；

第二のナノサイズ触媒保持構造を該MEMS基板上の所定の配置において少なくとも1つの第二の犠牲層内で作製する工程；

該ナノチューブ触媒を該第二のナノサイズ触媒保持構造内で析出する工程；および、

第二のパターンのカーボンナノチューブを該第二のナノサイズ触媒保持構造内で成長させる工程、

をさらに包含する、請求項 5 6 に記載の方法。

**【請求項 6 7】** 以下の工程：

前記少なくとも 1 つの第二の層を前記MEMS 基板から除去して前記ナノチューブを露出する工程であって、ここで該第二の層が犠牲層である、工程、  
をさらに包含する、請求項 5 6 に記載の方法。

**【請求項 6 8】** フラットパネルディスプレイであって、以下：

基板上に形成される多量のカーボンナノチューブ；および  
該多量のカーボンナノチューブに結合された制御システム、  
を備える、フラットパネルディスプレイ。

**【請求項 6 9】** 前記多量のカーボンナノチューブが、以下の工程：

MEMS 基板をカーボンナノチューブのパターンの成長のために調製する工程  
；

ナノサイズ触媒保持構造を該MEMS 基板上の所定の配置において第一の層内  
で作製する工程であって、ここで該配置が該MEMS 基板上のカーボンナノチュ  
ーブのパターンの位置を決定する、工程；

ナノチューブ触媒を該ナノサイズ触媒保持構造内で配置する工程；および、  
該カーボンナノチューブのパターンを該触媒保持構造内で合成する工程、  
により形成される、請求項 6 8 に記載のフラットパネルディスプレイ。

**【請求項 7 0】** 以下の工程：

前記MEMS 基板から前記第一の層を除去して、前記ナノチューブを露出して  
、ここで該第一の層が犠牲層である、工程、  
をさらに包含する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

**【請求項 7 1】** 前記ナノサイズ触媒保持構造が、制御された配置、方向、  
形状、直径、および深さを有する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプ  
レイ。

【請求項 7 2】 前記ナノサイズ触媒保持構造が、前記カーボンナノチューブのパターンの配置、方向、形状、直径、および長さを制御するためのテンプレートとして作用する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 3】 ナノサイズ触媒保持構造を前記MEMS基板上の所定の配置において作製する工程が、電気化学的工程、光電気化学エッチング工程、電気化学エッチング工程、機械的工程、電子線工程、イオンビーム工程、およびリソグラフィー工程からなる群から選択される工程であり、該リソグラフィー工程が、X線リソグラフィー、深UVリソグラフィー、走査プローブリソグラフィー、電子線リソグラフィー、イオンビームリソグラフィー、および光リソグラフィー、からなる群から選択された工程である、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 4】 前記ナノチューブ触媒を前記ナノサイズ触媒保持構造内に配置する工程が、化学析出、電気酸化、電気めつき、スパッタリング、物理蒸着、および化学蒸着からなる群から選択された工程を使用して、該ナノチューブ触媒を析出する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 5】 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、ハイドロカーバイドの熱析出を包含する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 6】 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程の反応時間が操作されて、前記カーボンナノチューブのパターンの長さを制御する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 7】 前記ナノチューブを前記ナノサイズ触媒保持構造内で合成する工程が、化学蒸着工程を包含し、ここで該化学蒸着工程のプロセスパラメータが操作されて、前記カーボンナノチューブのパターンの壁厚を制御する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 8】 前記カーボンナノチューブのパターンを精製する工程をさらに包含する、請求項 6 9 に記載のフラットパネルディスプレイ。

【請求項 7 9】 以下の工程：

少なくとも1つの追加の層を、前記MEMS基板上の所定の配置において析出する工程；

第二のナノサイズ触媒保持構造を、該MEMS基板上の所定の配置において、前記少なくとも1つの第二の犠牲層内に作製する工程；

該ナノチューブ触媒を該第二のナノサイズ触媒保持構造内に析出する工程；および、

第二のパターンのカーボンナノチューブを該第二のナノサイズ触媒保持構造内で成長させる工程、

をさらに包含する、請求項69に記載のフラットパネルディスプレイ。

**【請求項80】** 以下の工程：

前記少なくとも1つの追加の層を前記MEMS基板から除去して、前記ナノチューブを露出する工程であって、ここで該第二の層が犠牲層である、工程、をさらに包含する、請求項1に記載の方法。

**【請求項81】** 前記第一の層が、2つの異なる層、頂部層、および底部層のテンプレートを備え、ここで該頂部層および該底部層が、エッチャントへの異なる選択性を有し、ここで前記少なくとも1つのナノチューブの被覆を外す工程が、異なる選択性のために自己制御的であり、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブを合成する工程が、前記ナノサイズ触媒保持構造の壁の粒度により成されるれる、請求項1に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

(関連出願)

本出願は、1998年9月28日に提出された米国仮出願第60/102, 159号の権益を主張する。さらに、本出願は、Vladimir Mancevskiの「Method for Manufacturing Carbon Manotubes」と題される1998年9月28日に提出された先の米国仮出願第60/102, 159号を参考として援用する。

**【0002】**

(発明の技術分野)

本発明は、一般に、カーボンナノチューブを製造するための方法、より具体的には、MEMSデバイスの機能性要素としてカーボンナノチューブを製造するためのシステムおよび方法に、関する。

**【0003】**

(発明の背景)

ナノチューブを成長させる現存する方法は、個々の正確に配置された孔を作製することができない。現存する方法は、均一に分布した孔のアレイを生成する方法、従って、均一に分布されるカーボンナノチューブに依存する。

**【0004】**

従って、正確に制御された配置での制御された形状、長さおよび配向を有するカーボンナノチューブを成長させる方法が、極めて所望される。

**【0005】**

(発明の要旨)

本発明は、個々の整列されたカーボンナノチューブを、MEMSデバイスの機能性要素として作製するための方法を提供する。

**【0006】**

より具体的には、本発明は、カーボンナノチューブを、MEMSデバイスの機能性要素として製造するためのシステムおよび方法を提供する。本発明の方法は、カーボンナノチューブの成長のためのMEMS基板を調製する工程を包含する

。ナノサイズ孔またはナノサイズ触媒保持構造（N C R S）は、MEMS基板上の層の中に作製され、この中にナノチューブ触媒が堆積される。次いで、ナノチューブが、N C R S内で合成され、その後、必要ならば、この層は除去され得る。

#### 【0007】

本発明と関連する重要な革新は、MEMS基材上の少なくとも1つのカーボンナノチューブを、大規模製造に適したプロセスで製造することである。本発明によって提供される製造方法は、個々のカーボンナノチューブまたは個々のカーボンナノチューブの集合が、機能性要素（単数または複数）またはデバイス（単数または複数）として使用され得る、多くの他の適用への門戸を開く。

#### 【0008】

本発明の技術的な利点は、本発明の方法が、成長の制御された形状、直径、壁厚、長さ、配向および配置を有する整列されたカーボンナノチューブを生成するように設計されることである。

#### 【0009】

本発明の別の技術的利点は、本発明の方法が、制御された長さ、配向、直径、および配置を有するカーボンナノチューブためのテンプレートまたは細孔として役立つ、正確な寸法および配置を有するN C R Sの作製を可能にすることである。この方法は、マイクロ電気機械製造システム（MEMS）作製プロセスと適合するように実施され得る。

#### 【0010】

本発明およびその利点のより完全な理解のために、ここで、添付の図に関連してなされる以下の説明に対して参照がなされ、これらの図中で、同様の参照番号は、同様の特徴を示す。

#### 【0011】

（発明の詳細な説明）

本発明の好ましい実施態様は図に示され、同様の数字が種々の図の同様なおよび対応する部品を指すために使用される。

#### 【0012】

本発明のナノサイズ孔作製のための方法は、その整列、直径、深さ、および配置を制御する能力を有する個々のナノサイズ孔の作製を含む。

#### 【0013】

本発明は、カーボンナノチューブの整列、直径、形状、長さ、および配置を制御する能力を有するMEMSまたは半導体デバイスの機能性要素としてカーボンナノチューブを製造するための方法を提供する。

#### 【0014】

本発明の方法は、カーボンナノチューブの成長のために適切なMEMS基板を調製する工程を包含する。ナノサイズ孔またはナノスケール触媒保持構造（NCRS）は、MEMS基板上の層内に作製され、その中に、ナノチューブ成長触媒が堆積される。次いで、ナノチューブがナノサイズ孔内で成長される。

#### 【0015】

本発明の方法は、正確な寸法および配置を有するNCRSの作製を可能にし、このNCRSは、所望のサイズ、配向、および配置を有するカーボンナノチューブ（単数または複数）を生じる。この方法は、マイクロ電気機械製造システム（MEMS）作製プロセスと適合するように実施され得る。

#### 【0016】

これらのカーボンナノチューブのための1つのこのような用途は、走査プロープツールチップ、および特に、原子間力顕微鏡（AFM）チップとしてのそれらの用途である。本発明に関連した重要な革新は、大規模製造に適切なプロセスにおけるMEMS構造（例えば、AFMカンチレバー）上の個々の整列されたカーボンナノチューブの作製である。本発明のこの実施態様において、このAFMチップは、機能性要素であり、そしてこのMEMS構造は、AFMカンチレバーである。他のMEMS構造には、フラットパネルディスプレイ、音叉プローブ、および磁気共鳴力顕微鏡用のねじりカンチレバーが備えられ得る。他のカーボンナノチューブ機能性要素には、フラットパネルディスプレイピクセル、分子ワイヤー、または分子アンテナとして使用されるナノチューブが挙げられる。本発明は、特定のMEMS構造、またはカーボンナノチューブ機能性要素に限定される必要はない。本発明によって提供される製造方法は、個々のカーボンナノチューブ

または個々のカーボンナノチューブの集合が、機能性要素（単数または複数）またはデバイス（単数または複数）として使用され得る、多くの他の適用への門戸を開く。このことは、他の所でカーボンナノチューブ構造を形成し、次いで、この構造をMEMS基板に備え付けるかわりに、MEMS基板上での直接の、特定された配置でのカーボンナノチューブの製造を可能にする。

#### 【0017】

プロセスパラメータは、このナノチューブ作製プロセスを標準AFMカンチレバー作製プロセスに適合させるように調節され得る。このアプローチは、大規模製造のために理想的である、1つの連続プロセスでカーボンナノチューブチップおよびケイ素カンチレバーを作製するために適する。

#### 【0018】

本発明の方法は、制御されたパラメーターを有するカーボンナノチューブを生産するために使用される、以下に記述される個々のプロセス工程を包含する。さらに、この方法は、以下に列挙される個々のプロセス工程からなるプロセスを含み、ここで、個々のプロセス工程は、同じ機能を、本質的に達成する同様のプロセス工程によって置き換えられ得る。

#### 【0019】

図1は、本発明の方法を、流れ図として示す。最初に、工程10において、MEMS基板がカーボンナノチューブの合成のために調製される。

#### 【0020】

次に、工程12において、制御された形状、直径および長さを有するNCRSが、MEMS基板上の特定の所望の配置で層の中に作製される。NCRSが高いアスペクト比を有する場合、このNCRSは、カーボンナノチューブの形状、長さ、および直径を制御するように使用され得る。この制御方法は、テンプレート法と言われる。NCRSが小さいアスペクト比を有するならば、このNCRSはカーボンナノチューブの直径を制御し得る。この制御方法は、細孔法（porous method）と言われる。

#### 【0021】

工程14で、NCSRのサイズまたは直径が評価され、それを作製するために

使用される方法と同様または同じ方法で、あるいはそれを被覆するために使用される方法と同様または同じ方法で必要に応じて縮小され、これらの方法は、当業者に公知である。これらの方法としては、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、および化学蒸着が挙げられる。

#### 【0022】

工程16で、ナノチューブ触媒が個々のNCRS内に置かれる。この触媒を置くための方法としては、以下が挙げられる：電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、および化学蒸着。この触媒は、NCRSの特定の表面（例えば、底面）、またはNCRSの全ての表面に上に置かれ得る。

#### 【0023】

工程18において、制御可能な形状、直径、配向、壁厚および長さを有するカーボンナノチューブは、個々のNCRS内部から合成される。合成するための方法としては、ハイドロカーバイドの熱析出、この化学蒸着プロセスの反応時間が、カーボンナノチューブの長さを制御するように操作される化学蒸着プロセス、および化学蒸着プロセスのプロセスパラメータが、カーボンナノチューブの壁厚を制御するように操作される化学蒸着プロセスが挙げられる。

#### 【0024】

工程20で、合成されたカーボンナノチューブを含むテンプレート層が、必要ならば、取り除かれ得る。

#### 【0025】

その後、カーボンナノチューブは、不純物を取り除くために精製される。

#### 【0026】

本発明の主なプロセス工程を繰り返して、以下が連続的に実施される：

- (1) MEMS基板の調製；
- (2) MEMS基板上の層内でのNCRSを作り出す工程；
- (3) NCRSの直径を縮小させる工程；
- (4) NCRS内に触媒を析出する工程；

- (5) ナノチューブを合成する工程；および
- (6) 必要ならば、MEMS基板上のテンプレート層を除去する工程；ならびに
- (7) ナノチューブを精製する工程。

#### 【0027】

図2は、カーボンナノチューブチップを製造するためのテンプレート法を示し、図3は、カーボンナノチューブチップを製造するための細孔法を示す。

#### 【0028】

本発明の方法は、材料およびプロセスがMEMS材料およびプロセスと可能な限り適合する場合、最も良く作用する。これらは、カーボンナノチューブを成長させるためのCVD法、ナノ孔作製法、および触媒析出法を含む。

#### 【0029】

AFMカンチレバーの機能性および性能によって課された要求は、MEMS設計（形状、寸法、材料およびプロセスを含む）を余儀なくさせる。

#### 【0030】

カーボンナノチューブチップを使用するAFMカンチレバーの意図される用途は、度量衡、マスク修理（mask repair）、およびもしかするとリソグラフィツールとして機能することである。しかし、カーボンナノチューブを有するAFMカンチレバーは、これらの機能に限定される必要はない。

#### 【0031】

度量衡ツールは、サンプルの表面にわたって高周波数で振動しながら、深いトレーナにアクセス可能であるべきである。この一般的な条件を満たすために、AFMカンチレバーの形状は、サンプル表面の全ての部分へのチップのアクセスを可能にすべきである。カンチレバー自体の上で直接成長されるカーボンナノチューブチップは、サンプル表面に接触するに、十分なクリアランスを持たない。従って、カンチレバー50は、必要とされるクリアランスを、突出部52、またはその上でより小さいカーボンナノチューブチップ54が図4に示されるように成長される、より大きいブラント（b l u n t）チップに提供する必要がある。突出部52またはこのより大きなチップ54は、個々の孔の作製およびCVDが起

こるための適切なアクセスを可能にする形状を持つべきである。光電気化学エッティングが、孔を作製するために使用される場合、突出部分は、光を透過し得る必要がある。以下の他の機能問題を含む：所望の走査速度、カーボンナノチューブのチップの可撓性、チップの破壊の可能性、およびカーボンナノチューブチップとカンチレバー基板との結合。

#### 【0032】

形状および機械設計は、現存するMEMS作製技術に基づく。このアプローチは、適所で成長された、整列したカーボンナノチューブを有するAFMカンチレバーの製造を可能にする。可能だけれども、非標準MEMS作製プロセスは、商業的に実行可能ではないかもしれない。カンチレバー設計は、上記の制限に適合している。

#### 【0033】

理論的に、直径、壁厚、および長さは、所望の適用（例えば、CD度量衡など）によって必要とされる座屈力の関数として決定される。多くのAFM適用に適合するために、100nm以下の直径および1μm以上の長さを有するカーボンナノチューブが非常に所望される。

#### 【0034】

最も良い結果のために、本発明の方法は、現存するマイクロ機械加工技術と適合する材料を使用する。現存するMEMSプロセスと共に使用される材料は、以下である：構造材料のための結晶ケイ素、ポリケイ素、窒化ケイ素、タンゲステンおよびアルミニウム；犠牲材料のための非ドーピング二酸化ケイ素、ドーピングされた二酸化ケイ素、ポリケイ素、およびポリミド（polyimide）；ならびに、ウェットエッティングのためのフッ素ベースの酸、塩素ベースの酸および金属水酸化物。現存するMEMS技術に対して標準的なプロセスは、以下を含む：薄膜析出、酸化、ドーピング、リソグラフィー、化学一機械研磨、エッティング、およびパッキング。この方法の他のバリエーションは、カンチレバー作製が、他の（MEMS作製に対して本質的でない）プロセス工程（例えば、光電気化学エッティング、電気めつき、CVD、またはエッティングなど）の間に挿入されなければならない場合の使用のためのプロセス戦略を含む。

**【0035】**

本発明のN C R S作製のための方法は、その整列、直径、深さ、および配置を制御する能力を有する個々のナノサイズ孔を作製を含む。ナノチューブ成長における現存する方法は、個々の正確に配置された孔を作製することができない。現存する方法は、均一に分布した孔のアレイ、従って、均一に分布したカーボンナノチューブを生産するための方法に依存する。

**【0036】**

形状要求は、作製される孔の整列、直径、深さ、および配置を指す。カーボンナノチューブを、AFMチップとして経済的に有用に作製するために、チップの直径、従って、ナノチューブの作製において使用される孔の直径は、100 nm未満であるべきである。より小さい直径がまた、非常に所望であり得る。市販のカーボンナノチューブチップは、約10:1のアスペクト比を有する必要があり、このことは、約100 nmの直径のチップに対して、約1 μmの長さを意味する。

**【0037】**

他の重要な形状要求は、得られた成長されたカーボンナノチューブが同様に基板の表面に対して垂直となるように、基板に対して直交する孔を有することである。当然、この要求が、カーボンナノチューブが基板の表面と角度をなすということならば、この孔もまた、このような配向で作製されるべきである。

**【0038】**

以下の技術は、上記の形状要求を満足し得る：電気化学または光電気化学エッティング、マイクロ機械加工、およびリソグラフィー。さらに各技術は、ナノチューブ成長方法の幾つかの異なるバリエーションを提供する。

**【0039】**

電気化学( E C ) および光電気化学( P E C ) エッティングは、基板上の規定の配置で個々のナノサイズ孔を作製するために使用され得る。E C / P E C エッティングは、多孔性ケイ素層(ここで、均一な直径を有するナノおよびマイクロサイズの孔が、基板上で等間隔になっている)を作製するために典型的に使用される技術である。多孔性ケイ素層は、制御された電流密度下で、希釀HF中でのケイ

素の陽極酸化によって作製される。多孔性ケイ素は、以下を含む適用に対する可能性を提供する：シリコンオン絶縁体（silicon-on-insulator）構造中の絶縁層、光学的適用、光ルミネセンス、電気ルミネセンス、および3次元構造のマイクロ機械加工。

#### 【0040】

EC/PECエッチングは、孔の数、直径、形状、配置、深さ、および配向を制御するために使用される。この現存するEC/PECエッチングプロセスは、基板上にランダムな配置で、正確な直径を有する一様に分布した孔の大量作製のために十分に作用する。孔の直径は、正確に電流で制御される。従って、異なる孔の形状が可能であり、テーパー状または他の変化可能な直径（長さにわたって）の孔を含む。EC/PECエッチングを使用して作製された孔の深さは、孔の直径に依存する。この依存性は、EC/PECエッチング間に、同時にではなく、段階的に、この孔が軸および半径方向の両方に広がるという事実に起因する。ほとんどの場合において、このEC/PEC作製孔は基板に垂直であるが、傾斜した孔はまた、基板の配向、電流源アノード/カソードの配置、および光源を制御することによって作製され得る。本発明者らの方法は、規定の所望の配置で、その直径、形状および深さを制御して、個々のナノサイズ孔のみの製造を可能にする。

#### 【0041】

孔配置および数の制御は、所望の配置でEC/PECエッチングを開始する手法を使用して達成される。この開始を達成するための1つの方法は、マスクを用いて基板をパターン化し、NCRSの形成を開始する基板上の正確な配置でピットを発生することである。孔の形成を開始する別の方法は、NCRSの形成を開始するための方法としての不純物、局所的な欠陥、または応力をおくことである。この不純物、局所欠陥、または応力は、以下を使用して置かれ得る：X線リソグラフィー、深UVリソグラフィー、走査プローブリソグラフィー、電子線リソグラフィー、イオンビームリソグラフィー、光リソグラフィー、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気めつき、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、または化学蒸着。

### 【0042】

N C R S の配置および数を制御する別 の方法は、所望の配置でエッチングし、そして所望の範囲を取り囲む範囲を全くエッチングしないか、または異なる割合でエッチングするための形状の基板を使用することである。先の尖った基板（例えば、A F Mチップ）において、頂点は、その周りの任意のエッチングの前に、最初にN C R S をエッチングする。さらに、A F Mチップの頂点が十分に小さい場合、少 数の孔のみがエッチングされる。極端な場合において、1つの孔のみが形成される。別のシナリオにおいて、最初に、V字溝が底にエッチングされ、その後、その周りがエッチングされる。

### 【0043】

N C R S サイズおよび形状の制御は、以下を使用することによって達成される：

- (1) P E Cエッチングのための光源の焦点調節、波長、および強度変化の効果、
- (2) 電流源の密度および変調変化、ならびに
- (3) ドーパント濃度。

### 【0044】

P C／P E Cエッチングの継続時間を合わせることによって、孔の深さを制御することができる。

### 【0045】

最も良い結果のために、ナノ多孔性ケイ素を発生するために使用され得る材料が使用され、そしてこれらはまた、M E M S作製と適合する。例えば、Pドーピングケイ素は、M E M S作製および多孔性ケイ素作製の両方に対して適切である。他のM E M SおよびP E C適合材料がまた、使用され得る。

### 【0046】

P E Cエッチングの代替として、本発明の方法は、イオンミリング、およびe-ビームミクロ機械加工のようなミクロ機械加工技術を用い、A F Mカンチレバー上の特定の位置に個々のナノサイズの孔を製作する。現存するイオンミリング(I M) およびe-ビーム(E B) 技術を用いて、基板上の正確な位置(制御可

能な位置)に、制御可能な直径、および制御可能な深さを持つ孔を製作し得る。

#### 【0047】

図4は、基板上の正確な位置(制御可能な位置)で、制御可能な直径、および制御可能な深さを有して製作されたNCRSを示す。

#### 【0048】

NCRSを製作するためにIMおよびEB技術を用いる利点は、それらが、10nm程度の小直径を有する孔を产生し得ることである。さらに、孔を含む、特徴の位置および寸法は、ナノメーターの寸法の許容誤差で達成され得る。さらに、数百ナノメーターの深さが、IMおよびEMを用いて達成され得る。ミクロ機械加工産業におけるそれらの長い使用のため、IMおよびEM技術は、標準的なMEMSプロセスと適合し、このことは、これらを非常に魅力的にする。

#### 【0049】

IMおよびEBを用いる欠点は、それらの大きな資本コストおよび運転コストおよび低いスループットであり、それは、カーボンナノチューブチップを備えたAFMカンチレバーの大量生産のためのそれらの使用を正当化しない。IMおよびEBは、系列的な様式でこれら特徴を製作し得るのみなので、個々のウェーハ上に適合し得るAFMカンチレバーのアレイ上の各孔は、ステップ様式で個々に製作されなければならないであろう。このアプローチは、正確な位置として孔を製作するために、洗練された操縦方法を必要とし得る。

#### 【0050】

本発明のナノチューブ製作の方法はまた、MEMS基板上の特定位置で個々のナノサイズ孔を製作するために、光リソグラフィーおよび走査プローブリソグラフィーのような、リソグラフィー技術の使用に順応する。現存する光リソグラフィー技術および操作プローブリソグラフィー技術を用いて、基板上の正確な位置(制御可能な位置)に、制御可能な直径、および制御可能な深さを持つ孔を製作し得る。これらの方法は、X線リソグラフィー、UV深部リソグラフィー、走査プローブリソグラフィー、電子線リソグラフィー、イオンビームリソグラフィー、および光リソグラフィーを含む。

#### 【0051】

光リソグラフィーは、高スループットで、本発明者らのプロジェクトに必要な孔を含む特徴の大量生産をし得る技術である。孔のような、特徴の位置および寸法の制御は、大きな臨界寸法許容限度で実施され得る。この技術は、標準的なMEMSプロセスと適合する。光リソグラフィーは、マスキング能力を提供するのみであるので、実際の孔はエッチングで製作される。幸運なことに、光リソグラフィーのための現存するエッチングおよびマスキングプロセスは、非常に制御可能である。それ故、孔の深さは、マスキングプロセスおよびエッチングプロセスに依存し、そして非常に制御可能である。

#### 【0052】

標準的な光リソグラフィーを用いる主な欠点は、この技術の現在の特徴的サイズ制限である、約 $130 - 100\text{ nm}$ の直径を有する孔を生産し得ないことである。このような大きな孔は、 $100\text{ nm}$ 以下の直径を持つ成長するカーボンナノチューブには不適切である。しかし、この欠点は、所望の $100\text{ nm}$ 以下の直径までより大きな直径の孔を埋めることにより克服され得る。この埋めることは、触媒材料またはその他の適切な材料でなされ得る。この埋めるプロセスは、成長するカーボンナノチューブに適切な孔を迅速および安価に製作するための光リソグラフィーの使用を可能にする。標準的な光リソグラフィーを用いる潜在的な欠点は、この技術のためのエッチングプロセスが、本発明者らが必要とする高アスペクト比(10 : 1)で垂直な孔を生成し得ないことである。これを取り扱うため、本発明者らは、ナノサイズ孔を製作するために必要な、適切なマスクデザイン、フォトレジスト、およびエッチャントを必要とする。

#### 【0053】

走査プローブリソグラフィーを用い、孔の位置および寸法の大きな臨界寸法許容限度で、孔を含む特徴を製作し得る。光リソグラフィーに対する走査プローブリソグラフィーの利点は、それが、小直径カーボンナノチューブに非常に適切である、 $10\text{ nm}$ 程度の小さい直径を有する孔を直接生成し得ることである。

#### 【0054】

光リソグラフィーのようではなく、そしてよりミクロ機械加工技術のように、走査プローブリソグラフィーは、より低いスループットを有している。光リソグラ

フィーのように、この技術のためのエッチングプロセスは、必要な高アスペクト比（10：1）を持つ垂直の孔を生成し得ない。これを取り扱うために、適切なチップ半径、バイアス電圧、フォトレジスト、およびエッチャントがナノサイズ孔を製作するために必要である。高アスペクト比（10：1）の垂直孔。この孔の直径は、特に100nmより大きい直径を有する大きな直径孔の場合、孔を製作するためか、または基板を被覆するために用いられたのと同様または同じ方法で低減され得る。この孔は埋められてその内径を減少する。この工程は、次いで所望の小直径に減少されるより大きな直径孔の製造を可能にする。このプロセスは、製造についてより要求が少なく、かつ安価である。例えば、光リソグラフィーは、孔を製作するために用いられ得る。

#### 【0055】

本発明の方法は、制御されたサイズ、形状、配向、および位置を持つナノチューブの合成を生じる、正確な寸法および位置を持つNCRSの製造を可能にする。この方法は、ミクロ電気機械的製造システム（MEMS）製作プロセスと適合するように実行され得る。

#### 【0056】

その直径および長さに亘る制御を有して個々のNCRSを選択的に製作することは、NCRSのサイズが、NCRSが製作された、層を作成することにおいて用いられたプロセスと類似のプロセスで低減されることを要求し得る。これらのプロセスは、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気メッキ、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、および化学蒸着を含み、上記ナノチューブ成長触媒を析出する。

#### 【0057】

埋め込みは、触媒材料およびその他の適切な材料を用いてなされ得る。NCRSの埋め込みは、触媒を析出するために用いられるのと同じ方法を用いて達成され得る。この方法は、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気メッキ、スパッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、および化学蒸着、および当業者に公知のその他の方法を含む。1つの改変では、カーボンナノチューブの成長を刺激するのと同じ触媒が、孔を埋めるための材料として用いられる。こ

の場合、さらなる触媒析出プロセスは必要ではない。

### 【0058】

触媒を用いる埋め込みの正確な量はまた、孔より小さなカーボンナノチューブ成長を生成し、そしてそれ故、より大きな直径の孔を持つ小直径カーボンナノチューブを作る。

### 【0059】

ナノチューブ成長触媒は、個々のN C R S 内に配置され得る。カーボンナノチューブ成長プロセスにおける金属触媒の機能は、ハイドロカーバイドを分解すること、および並んだ炭素の析出を補助することである。一般的な触媒材料は、鉄、コバルト、およびニッケルである。孔の酸化物もまた、カーボンナノチューブを成長させるための触媒として用いられ得る。S i およびS i O<sub>2</sub>のような、MEMS製作に用いられる材料は、本発明者らが、電気酸化されてS i O<sub>2</sub>またはS i O触媒を生成するS i でできたテンプレートを用いる例である。このS i は、導電性になるためにドープされなければならない。電気酸化されたS i は、熱的に成長した酸化物より多孔性であり、これは、ナノチューブ成長に影響し得る。

### 【0060】

カーボンナノチューブがテンプレートから成長され得る前、金属触媒は、その中に析出されなければならない。個々のテンプレート内の触媒材料は、選択的に析出され得る。当業者に公知の現存する方法を用いて孔の回りに均一に金属触媒材料を析出し得る。現存する触媒析出方法は、電気化学析出、化学析出、電気酸化、電気メッキ、スペッタリング、熱拡散および蒸発、物理蒸着、ゾルゲル析出、および化学蒸着を含む。

### 【0061】

金属触媒は、基板を、N i 、F e 、およびC o 溶液（モノマー）に浸漬する化学的析出により析出され得る。次いで、この基板は、H<sub>2</sub>雰囲気下（またはモノマーに対する任意の酸化剤）で乾燥され、孔の内壁上に金属触媒の均一な析出を可能にする。テンプレート上の所望の触媒厚さは、溶液中の触媒—樹脂酸塩の濃度により制御される。

**【0062】**

カーボンナノチューブは、電気酸化により、基板と、触媒として用いられるアノード酸化フィルムとの間で成長し得ることが知られている。アノード酸化時間および電流密度を変化させることは、アノード酸化テンプレートの内径を制御し得る。カーボン析出時間を変化されることは、ナノチューブの壁厚を制御し得る。テンプレートの長さは、カーボンナノチューブの長さを決定する。

**【0063】**

触媒析出は、NCRSを備えた基板を、触媒の溶液中に浸漬することにより達成され得、そして孔を電気メッキするための電位を付与する。

**【0064】**

ゾルゲル析出を用い、テンプレートの内側を、半導体フィルムで被覆し得ることが当業者に公知である。この方法では、まず、多孔性アルミニウム膜がゾルゲル溶液中に浸漬される。その後、膜をゾルゲル溶液から取り出し、そして乾燥する。この結果は、膜の細孔内の細管または小纖維である。細管または小纖維は、ゾルゲル溶液の温度に依存して得られる。細管の壁厚は、浸漬時間に依存する。本発明の方法では、このゾルゲル法を用いて、半導体材料の代わりに、Ni、FeおよびCoのような金属触媒を析出する。

**【0065】**

化学蒸着は、薄いフィルムを析出する最も一般的に用いられる手段である。本発明の方法は、CVDを用いて、Fe、NiまたはCo触媒でナノサイズのテンプレートの壁を被覆する。必要な反応温度、前駆体の量、および析出時間。

**【0066】**

細孔ゾルゲル析出を用いて、半導体材料の代わりに、金属触媒を析出し得る。このプロセスは、細管の代わりに短い小纖維を生成し得る。この短い小纖維は、包埋された触媒粒子として作用し得る。

**【0067】**

電気化学的メッキは、細孔を被覆するために必要な濃度で触媒溶液を必要とし、この電気メッキを產生する電流密度および析出の時間は制御される。本発明の別の実施態様では、材料を用いた基板上の上記電気化学的メッキプロセスはまた

、MEMS製作とともに用いられ得る。この方法の幾何学的な束縛を満足するために、カソード金属が、孔の閉じた側面上に配置されなければならない。

#### 【0068】

上記の方法のすべてにおいて、不必要的触媒が、カーボンナノチューブが成長する孔の外側に析出し得、そして取り除かれるべきである。除去の方法は：

- (1) 孔の中から触媒を取り除かないように、基板と斜めの角度でイオンを吹き込むことによるイオン吹き込み；
- (2) 孔内の触媒のすすぎを可能にするには短か過ぎるが、表面をすぐには十分な所定の時間間隔の化学的浸水；および
- (3) 磁性触媒の磁気的除去。

#### 【0069】

ナノチューブの合成は、化学蒸着(CVD)プロセスパラメータを操作し得る。実験の設計(DOE)は、CVD前駆体ガス温度および反応時間の選択のようなプロセスパラメータが、どのようにナノチューブ成長を行うかを調べ得る。これらのパラメータを操作することで所望の結果を達成し得る。

#### 【0070】

テンプレート法を用いて、前駆体、反応温度、および反応時間を最適化し、標準的なMEMS技術との適合を維持しながら、5つの基礎的なプロセス工程を実施する。

#### 【0071】

整列したカーボンナノチューブはまた、ハイドロカーバイドの熱析出により合成され得る。前駆体として用いたハイドロカーバイドは、エチレン、アセチレン、およびメタンであり得る。キャリアガスは、アルゴンおよび窒素であり得る。

#### 【0072】

テンプレート法は、545°C～900°Cの範囲のCVD反応温度を必要とする。用いた特定の反応温度は、触媒のタイプおよび前駆体のタイプに依存する。個々の化学反応に対するエネルギーバランス等式を用いて、カーボンナノチューブを成長させるための最適CVD反応温度を分析的に決定する。これは、必要な反応温度範囲を決定する。最適反応温度はまた、選択された前駆体および触媒の流

速に依存する。

#### 【0073】

テンプレート法では、反応時間用いて、カーボンナノチューブの壁厚を制御する。ナノチューブの成長は、半径方向の内側で、かつテンプレート内に十分に含まれるので、より長い反応時間は、より厚い壁を持つナノチューブを生成する。

#### 【0074】

反応時間を増加して、より厚い壁厚を達成し、壁厚成長のいくつかのモデルは、カーボンナノチューブの壁厚成長速度が、CVD析出時間に正に比例していることを想定する。増加した反応時間は、ナノチューブの結晶化を改良し、そして不要の黒鉛化を減少させる。本発明の改変は、単一壁カーボンナノチューブを生成し、そしてなお、高度に結晶化されたカーボンナノチューブを得るように反応時間を仕立てることを含む。この方法のなお別の改変例は、CVD反応の時間にかかわらず、薄いカーボンナノチューブ壁を生じることが知られるプロセスである、ピレン前駆体とのNi触媒による反応時間に依存することなく壁厚を制御することを含む。

#### 【0075】

合成されたカーボンナノチューブの質は、触媒、前駆体、反応温度および反応時間に依存する。ナノチューブの質はまた、基板形状（直径および細孔配向）に依存する。カーボンナノチューブの適切な整列は、細孔配向に依存する。

#### 【0076】

反応時間が壁厚を決定するテンプレート法とは異なり、細孔法では、反応時間がナノチューブ長さを決定する。より長い反応時間は、より長いナノチューブを生成し、ナノチューブは細孔の表面を越えて突出し得る。反応時間は、AFMチップについて要求されるとき、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 長であるカーボンナノチューブを生成するよう決定されなければならない。細孔法については、壁厚を制御する既知の手段はない。ナノチューブ壁厚を制御するための手段は、合成されたカーボンナノチューブのガス化である。

#### 【0077】

いくつかの例は、合成されたカーボンナノチューブは、損傷なくして剥き出されることが必要である。この工程は、剥き出しエッチャントを選択し、そして最適除去時間を決定することにより達成される。これらの例では、テンプレート法を用いて成長させたカーボンナノチューブは、テンプレート層自身が除去されるとき剥き出される。その後、カーボンナノチューブが精製される。AFMチップとして機能するために、CVDテンプレート法で成長したカーボンナノチューブは、テンプレートから剥き出されなければならない。剥き出されたカーボンナノチューブは、基板から少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ 突出しなければならず、その一方、その根は、基板と一体化されたままでなければならない。

#### 【0078】

カーボンナノチューブを剥き出す最も一般的、かつ信頼性のある方法は、ウェットおよびドライエッチングである。本発明の方法は、標準的なウェットエッチャント、および異なるMEMS適合基板材料とのそれらの使用に関する大きな知識基盤を用いて、剥き出しプロセスを制御する。

#### 【0079】

エッチャント性質の知識は、エッチング要求と組み合わせ、そしてプロセスのための材料について最良のエッチャントを選択するために用いられる。このエッチング要求は、所望のエッチング速度および等方性または異方性である、本発明者らが必要な、エッチングのタイプを含む。異方性エッチングの速度は、エッチングされる材料の結晶学に依存し、そして異方性エッチングは、バルクタイプのMEMS製作に主に用いられる。等方性エッチングは、表面タイプミクロ機械加工MEMS製作のために主に用いられる。選択されたエッチャントは、個々のエッチャント、希釀エッチャント、または2～3のエッチャントの比例的に混合された組み合わせであり得る。

#### 【0080】

エッチャントはまたMEMS適合性でなければならない。MEMS製作と適合することが知られるエッチャントは、KOH、HF、HF : HCl、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、およびNaOHを含むが、これらのエッチャントに限定される必要はない。剥き出しエッチャントが、カンチレバー製作で犠牲材料として用いられるSiO<sub>2</sub>お

および窒化珪素と反応し得る可能性がある。これらの犠牲層は、カーボンナノチューブの剥き出しを含むすべてのプロセスが終了するまで、カンチレバーをその場に保持するために用いられる。剥き出しエッチャントと犠牲材料との間の反応は、カンチレバーを未熟で放出し得る。MEMS製作プロセスの一部として、この状況は、この剥き出しエッチャントを、カンチレバー放出エッチャントとして同時に用いられることを可能にする。

#### 【0081】

ウェットエッチングのタイミングもまた、ナノチューブの長さ、すなわち、それが基板の底から突出する距離を制御するための手段として用いられる。ナノチューブ長さを制御することにおいて重要な工程は、このエッチングプロセスを、ナノチューブの所望の長さを曝すだけで、そして構造的支持のために基板中に埋められたその一部分を維持するように調節することである。

#### 【0082】

選択されたエッチャントおよび基板について、エッチング速度は、経験的に決定され得るか、または公知である。エッチング速度を知ることで、所望の長さのナノチューブを剥き出すエッチング時間が計算される。カーボンナノチューブの所望の全長は、テンプレートの長さである。基板中に包埋されたままでなければならないナノチューブの長さは、テンプレートがエッチングされて除去されなければならない深さを決定する。所望の強度を備えたAFMチップとして作用するために、ナノチューブは、その深さまで、基板中に包埋されなければならない。

#### 【0083】

エッチャントが、カンチレバーの放出と、ナノチューブの剥き出しを同時に行う特別な場合について、最適エッチング時間を分析的に決定し得る。しかし、この予測はより複雑である。第1に、上記のように、剥き出しプロセスのためのエッチング時間が決定される。次いで、同時に溶解されなければならない犠牲的な層（異なる材料を備える）の深さが決定される。この計算はまた、同じエッチャントおよびエッチングされる材料について、垂直および側方エッチング速度における差異を説明しなければならない。これは重要な問題である。なぜなら、カンチレバーの下の犠牲材料は、垂直および側方エッチングにより除去されなければ

ならないである。

#### 【0084】

剥き出し方法として多層戦略は、別の改変であり、テンプレート基板の2つの層の使用を含み、ここで上層が、エッチャントに対し非耐性であり、そして下層がエッチャントに耐性である。この多層戦略は、ナノチューブ剥き出しプロセスを自己調節性にする。このアプローチはまた、カーボンナノチューブチップの長さを正確に制御するための効果的な方法を提供する。

#### 【0085】

本発明を詳細に記載したが、種々の改変、置換および変形が、添付の請求項により記載されるように、本発明の思想および範囲を逸脱することなく、それについてなされ得ることが理解されるべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、本発明の1つの方法を、流れ図として示す。

##### 【図2】

図2は、カーボンナノチューブチップを製造するためのテンプレート法を示す。

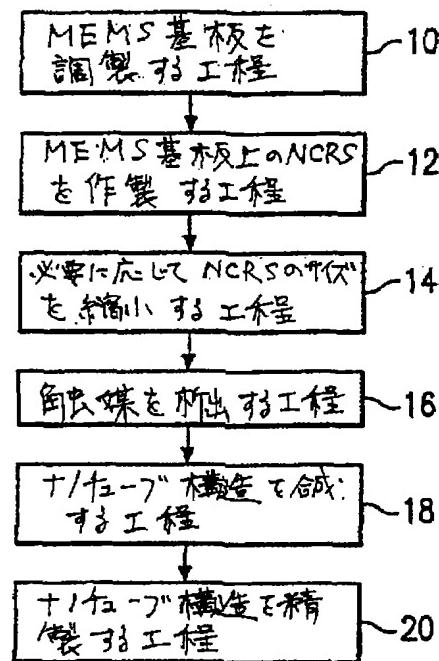
##### 【図3】

図3は、カーボンナノチューブチップを製造するための細孔法を示す。

##### 【図4】

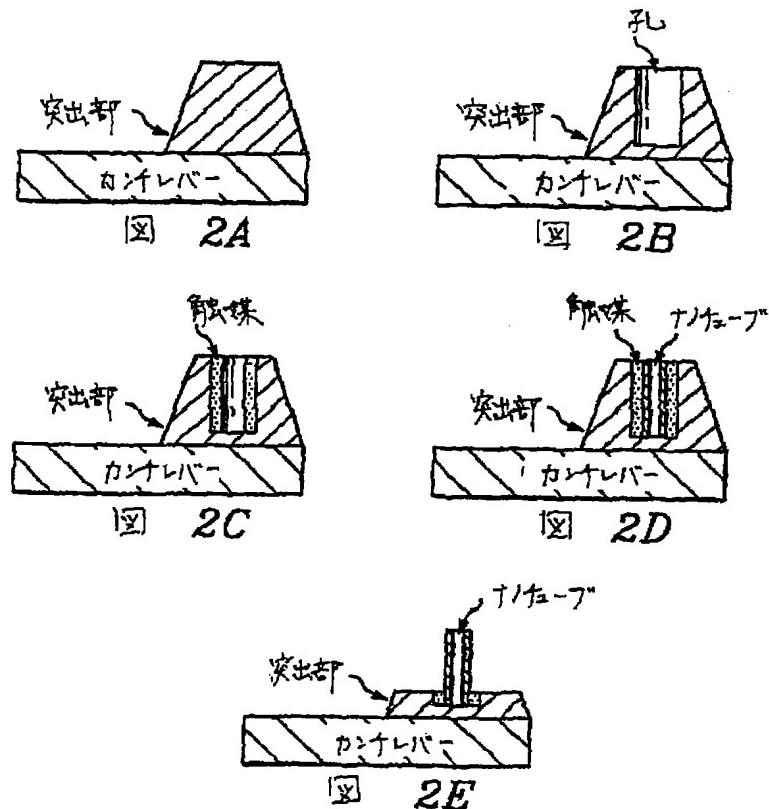
図4は、基板上の正確な配置において、制御可能な直径、および制御可能な深度で作製された孔（N C R S）を示す。

【図1】

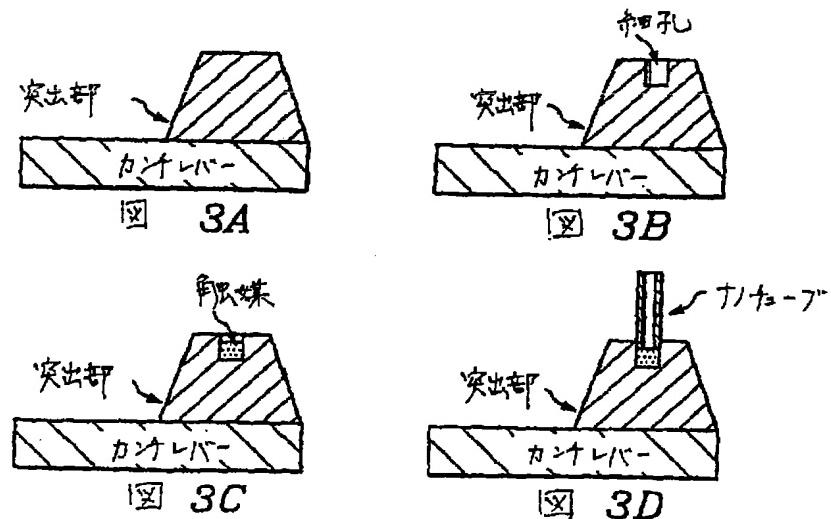


[図] 1

【図2】



【図3】

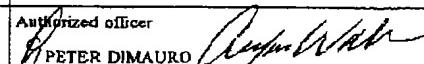


### 【図4】



FIG. 4

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US99/22334																		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) :H01L 21/00; H01J 1/14, 19/24 US CL :423/447.2, 447.3; 313/311, 336, 346R; 315/169.4; 438/52 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 423/447.2, 447.3; 313/311, 336, 346R; 315/169.4; 438/52																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category*</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 5,764,004 A (RABINOWITZ) 09 June 1998, col. 17, Line 55 - col. 18, Line 31.</td> <td>68</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>---</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,773,921 A (KEESMANN, ET AL.) 30 June 1998, col. 3, Line 8 - col. 7, Line 35.</td> <td>1-67 and 69-81</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>LI, W.Z., ET AL. LARGE-SCALE SYNTHESIS OF ALIGNED CARBON NANOTUBES, SCIENCE, 06 December 1996, VOL. 274, PAGES 1701-1703, ESPECIALLY PAGE 1703.</td> <td>1-67 and 69-81</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 98/11588 A (THE REGENTS OF THE UNIV. OF CALIFORNIA) 19 March 1998, see entire document.</td> <td>1-81</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,764,004 A (RABINOWITZ) 09 June 1998, col. 17, Line 55 - col. 18, Line 31.	68	Y		---	Y	US 5,773,921 A (KEESMANN, ET AL.) 30 June 1998, col. 3, Line 8 - col. 7, Line 35.	1-67 and 69-81	Y	LI, W.Z., ET AL. LARGE-SCALE SYNTHESIS OF ALIGNED CARBON NANOTUBES, SCIENCE, 06 December 1996, VOL. 274, PAGES 1701-1703, ESPECIALLY PAGE 1703.	1-67 and 69-81	A	WO 98/11588 A (THE REGENTS OF THE UNIV. OF CALIFORNIA) 19 March 1998, see entire document.	1-81
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	US 5,764,004 A (RABINOWITZ) 09 June 1998, col. 17, Line 55 - col. 18, Line 31.	68																		
Y		---																		
Y	US 5,773,921 A (KEESMANN, ET AL.) 30 June 1998, col. 3, Line 8 - col. 7, Line 35.	1-67 and 69-81																		
Y	LI, W.Z., ET AL. LARGE-SCALE SYNTHESIS OF ALIGNED CARBON NANOTUBES, SCIENCE, 06 December 1996, VOL. 274, PAGES 1701-1703, ESPECIALLY PAGE 1703.	1-67 and 69-81																		
A	WO 98/11588 A (THE REGENTS OF THE UNIV. OF CALIFORNIA) 19 March 1998, see entire document.	1-81																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents published on or after the international filing date "I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with this application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search  27 DECEMBER 1999	Date of mailing of the international search report  04 FEB 2000																			
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer  PETER DIMARCO Telephone No. (703) 308-0661																			

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US99/22334
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-203,810 A (CANON KK) 04 August 1998, see pages 10-11 & abstracts.	1-81

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)\*

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
G 12 B 21/08

識別記号

F I  
G 12 B 1/00

マーク (参考)  
601D